

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Januar 2003 (03.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/000456 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B23K 26/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/02259

(22) Internationales Anmeldedatum:  
21. Juni 2002 (21.06.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 30 349.1 22. Juni 2001 (22.06.2001) DE

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: SEPPELT, Konrad [DE/DE]; Fabbeckstrasse  
34-36, 14195 Berlin (DE). POPKOVA, Vera Yakovlevna  
[RU/RU]; Novatorov Str. 20-1-109, Moskau, 117421 (RU).  
SHAFEEV, Georgii Ayratovitch [RU/RU]; Tarusskaya  
Str. 22-1, App. 62, Moskau, 117588 (RU). SIMAKIN,  
Alexander Vladimirovitch [RU/RU]; FruktoVaya Str.  
8-2, App. 85, Moskau, 113546 (RU).

(74) Anwalt: WITZ, Michael; Knauth, Postfach 31 01 40,  
80102 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,  
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

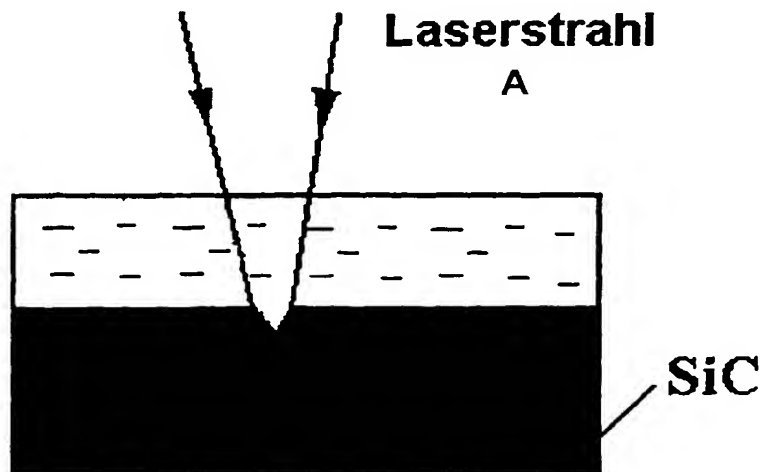
**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR CARRYING OUT LOCAL LASER-INDUCED ETCHING OF SOLID MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM LOKALEN LASERINDUZIERTEN ÄTZEN VON FESTSTOFFEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for carrying out local laser-induced etching of solid materials. According to the invention, a surface of a solid material, which is held in contact with a fluoro-organic compound provided in a liquid or supercritical phase, is irradiated with a laser beam that, in turn, etches the surface.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt Verfahren zum lokalen laserinduzierten Ätzen von Feststoffen, welches umfasst, dass eine Oberfläche eines Feststoffs, welche mit einer fluororganischen Verbindung in flüssiger oder überkritischer Phase in Berührung gehalten wird, mit einem Laserstrahl bestrahlt wird, so dass die Oberfläche mit dem Laserstrahl geätzt wird.

A LASER BEAM

## Verfahren zum lokalen laserinduzierten Ätzen von Feststoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum lokalen laserinduzierten Ätzen von Feststoffen.

Das Ätzen von Feststoffen ist ein grundlegendes Verfahren in vielen Bereichen industrieller Produktion, von der Chemie bis zur Mikroelektronik. Typischerweise wird das Ätzen mit Hilfe von Masken vorgenommen, die Öffnungen für die zu ätzenden Bereiche aufweisen, während die durch die Masken geschützten Bereiche vom Ätzmittel nicht angegriffen werden. Um eine hohe Ätzrate zu erreichen, werden eine Vielzahl von Ätzmitteln benutzt, u.a. auch gasförmiges Chlor. Gasförmiges Fluor hat zwar eine noch höhere chemische Aktivität, aber der Gebrauch reinen Fluors zu Ätzzwecken ist wegen seines schädigenden Einflusses auf Geräte, Personal und Umgebung schwer zu verantworten.

Zum Zweck der lokalen Änderung von Materialien ist Laserbestrahlung weit verbreitet, zum Beispiel beim Ätzen, Metallisieren, Schweißen, Dotieren etc., siehe z.B. D. Bäuerle, Laser Processing und Chemistry, 2<sup>nd</sup> Edition, Berlin, Springer 1996.

Zum Zweck des lokalen laserinduzierten Ätzens von Feststoffen wird eine große Vielfalt gasförmiger Medien genutzt, z.B. auch chlor- und fluorhaltige Verbindungen. In US-A-5,354,420 wird ein laserinduziertes Ätzverfahren für III-V- und II-VI-Halbleiter unter Verwendung von gasförmigen Medien aus Chlorfluorkohlenwasserstoffen beschrieben. Das Ätzverfahren wird gewöhnlich durch lokales Erhitzen der festen Oberfläche mit dem Laser, manchmal über den Schmelzpunkt hinaus, initiiert. Das umgebende gasförmige Medium wird thermisch unter Freisetzung aktiver Spezies,

z.B. Chlor oder Fluor, zersetzt. Diese Spezies reagieren mit der erhitzten Oberfläche des festen Materials, so dass eine örtlich abgegrenzte Ätzung erfolgt.

5 Der Nachteil eines gasförmigen Mediums ist die relativ geringe Ätzrate als Folge der geringen Dichte der reaktiven Spezies, und der Abtransport der reaktiven Spezies aus der bestrahlten Zone, so dass diffuse Ätzkanten entstehen. Darüber hinaus erfordert die gasförmige reaktive Atmosphäre Vakuumsysteme zur Kontrolle des Gasdruckes, das  
10 Laserlicht durchlässige Fenster der Kammer, etc.

US-A-5,057,184 beschreibt ein Verfahren zum laserinduzierten Ätzen von Feststoffen in flüssiger Umgebung. Das Verfahren basiert auf der Einwirkung kollabierender Gasblasen, die in der Nähe der überhitzten Oberfläche entstehen, welche durch die Flüssigkeit benetzt ist. Dieses Verfahren erfordert das Erhitzen der Oberfläche durch Laserbestrahlung, in anderen Worten, der Absorptionskoeffizient des  
15 Feststoffs muss groß genug sein, um das lokale Verdampfen der benachbarten Flüssigkeit zu bewirken.

Das laserinduzierte Ätzen von  $\text{SiO}_2$  und auf  $\text{SiO}_2$  basierenden Verbindungen bereitet besondere Schwierigkeiten. Dies  
25 hauptsächlich deswegen, weil die Bandbreite reinen  $\text{SiO}_2$  10eV übertrifft und deshalb zum Erhitzen der Oberfläche Lasersysteme nötig sind bei 125 nm und kürzeren Wellenlängen (d.h. im fernen UV-Bereich) strahlen.

30 Andererseits werden  $\text{SiO}_2$  und auf  $\text{SiO}_2$  basierende Materialien häufig in Mikroelektronik, Optoelektronik und anderen Domänen moderner Industrie benutzt. Es besteht daher ein Bedarf an einem geeigneten maskenlosen Verfahren zu ihrer Bearbeitung. Die existierenden Verfahren eröffnen nicht  
35 den Weg zum lokalen Ätzen von  $\text{SiO}_2$ , da dieses Material die

Strahlung der meisten üblichen Laser nicht absorbiert. Daher ist mit den existierenden Verfahren eine lokale Erhitzung von  $\text{SiO}_2$  und die Zersetzung gasförmigen Materials in der Nähe der bestrahlten Oberfläche unmöglich. Zwar reagiert  $\text{SiO}_2$  spezifisch mit Fluoratomen oder -ionen. Die direkte Anwendung von z.B. wässriger Flusssäure (HF) löst dieses Problem aber nicht, und zwar wegen der Ätzung nicht bestrahlter Oberfläche (Hintergrundätzung). Dieses Verfahren wird auch "nasses Ätzen" genannt, siehe T. Tetsuya, Japanische Patentveröffentlichung Nr. 05268388, Sony Corporation.

DE 199 12 879 A1 offenbart ein Verfahren zum Ätzen einer Oberfläche eines durchsichtigen, festen Stoffes (z.B.  $\text{SiO}_2$ ) mit einem Laserstrahl, in welchem eine Oberfläche mittels eines Laserstrahls bestrahlt wird, wobei ein zur Absorption des Laserstrahls befähigtes Fluid in Kontakt mit der gegenüberliegenden Oberfläche des festen Stoffes gehalten wird. Als Fluid wird eine Lösung oder Dispersion vorgeschlagen, welche einen aus organischen Stoffen oder anorganischen Pigmenten ausgewählten Stoff enthält.

Allerdings kommen in DE 199 12 879 A1 nicht die erfindungsgemäßen fluororganischen Verbindung in flüssiger oder überkritischer Phase zum Einsatz; dagegen tritt Kohlenstoffabscheidung auf der zu ätzenden Oberfläche auf, die zwar das Erhitzen und Ätzen fördert, aber für elektronische Zwecke sehr unerwünscht ist. Es erfolgt eine sehr langsame Ätzung.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, die Nachteile beim Stand der Technik im wesentlichen zu vermeiden.

Insbesondere besteht die Aufgabe der Erfindung darin, ein effektives Verfahren zum lokalen laserinduzierten Ätzen von Feststoffen bereitzustellen.

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zum lokalen laserinduzierten Ätzen von Feststoffen, welches umfasst, dass eine Oberfläche eines Feststoffs, welche mit einer fluororganischen Verbindung in flüssiger oder überkritischer Phase in Berührung gehalten  
10 wird, mit einem Laserstrahl bestrahlt wird, so dass die Oberfläche mit dem Laserstrahl geätzt wird.

Der Feststoff wird vorzugsweise aus  $\text{SiO}_2$ , insbesondere kristallinem oder geschmolzenem Quarz; auf  $\text{SiO}_2$  basierenden Feststoffen, insbesondere Gläsern; Metallen; Halbleitern, insbesondere Si, Ge, III-V- Halbleitern (wie z.B. GaAs und InP) und II-VI-Halbleitern (wie z.B. CdS und ZnSe); Polymeren; Keramiken, insbesondere aus tonkeramischen Materialien oder sonderkeramischen Materialien,  
20 insbesondere Oxiden, Carbiden oder Nitriden; Siliziumcarbid; Aluminiumoxid; Saphir; und Diamant ausgewählt.

Materialien, eingetaucht in fluororganische Flüssigkeiten, werden durch Laserbestrahlung und damit lokales Erhitzen  
25 der Grenzschicht Feststoff/Flüssigkeit geätzt. Das Erhitzen führt zu thermischer Zersetzung der Flüssigkeit und damit zur Freisetzung reaktiver fluorierter Spezies. Diese reagieren chemisch mit der Umgebung des Materials. Die Laserenergie ist so gewählt, dass sie zur Zersetzung der  
30 Flüssigkeit ausreicht. Man kann annehmen, dass das  $\text{SiO}_2$  oder ein auf  $\text{SiO}_2$  basierendes Material in direktem Kontakt mit der fluororganischen Flüssigkeit steht. Die Hintergrundätzung ist praktisch null, weil die Temperatur außerhalb der laserbestrahlten Grenzschicht nahe Raumtemperatur  
35 ist, so dass dort die Konzentration reaktiver fluorierter

Spezies in der Flüssigkeit praktisch null ist. Ein Kupferdampf-  
laser arbeitet gut, aber jeder andere Laser kann benutzt  
werden, z.B. ein Nd:YAG Laser (Grundschiwingung oder  
1. Oberton), gepulster CW-Argon-Ionenlaser, oder jeder an-  
dere Laser. SiO<sub>2</sub> oder Materialien auf SiO<sub>2</sub>-Basis sind bei  
der Wellenlänge dieser Laser transparent, und der grund-  
sätzliche Aufbau mit diesen Lasern ist die Bestrahlung der  
SiO<sub>2</sub>/Flüssigkeits-Grenzschicht durch das transparente Ma-  
terial hindurch.

10

Aus praktischen Gründen ist es wünschenswert, Laser mit  
hoher Wiederholungsrate zu benutzen, die damit in der Lage  
sind, eine hohe Ätzgeschwindigkeit zu ermöglichen. Die  
oben genannten Laser mit einer Wiederholungsrate von meh-  
reren KHz erfüllen diese Anforderungen gut.

15

Um andererseits ein flaches Profil der Ätzung zu errei-  
chen, können längere Pulsintervalle angewendet werden,  
z.B. einige Hz, z.B. von Excimer-Lasern.

20

Die gebräuchlichen Flüssigkeiten sind perfluorierte  
und/oder partiell fluorierte organische aliphatische, ali-  
cyclische (cyclo-C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>), olefinische oder aromatische Ver-  
bindungen. Bevorzugte fluororganische Verbindungen sind  
Fluor-chlor-brom-iod-kohlenwasserstoffe der allgemeinen  
Formel C<sub>n</sub>H<sub>x</sub>F<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>Br<sub>m</sub>I<sub>p</sub>, wobei  $x+y+z+m+p = 2n+2$  und  $n = 1-10$   
ist, z.B. 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadeca-  
fluor-bromoctan, Perfluorhexan, Freone (Chlorfluorkohlen-  
wasserstoffe) wie z.B. R 41-12, R 245 fb, R 338 pcc,  
R 356 m ff, R 365 mfc, R 123, R 123 a, R 133, R 122,  
R 122\_b, R 122 a, R 132 b, R 132 c, R 144 b, R 151,  
R 225 ca, R 234 fb, R 253 fa, R 11, R 113 a, R 113,  
R 216 ba, R 11 B1, R 114 B 2, R 113 B2, R 123 B1,  
R 216 B2, R 318 B2; Fluor-iod-kohlenwasserstoffe wie z.B.  
R 217 I 1a, R 217 I1; Fluorolefine: Heptafluorpropoxytri-

35

fluorethylene, Oligomere von Hexafluorpropylen, und Tetrafluorethylen, Oligomere von Hexafluorpropylenoxid, und Tetrafluorethylenoxid; Fluor-chlor-brom-aromaten, z.B. Hexafluorbenzol, Pentafluorbenzol, Pentafluorchlorbenzol, 5 Octafluortoluol, Trifluormethylbenzol; Alicyclen: Perfluormethyl-, Perfluorethyl-, 1,3-Perfluordimethylcyclohexane, Perfluordecalin, Perfluor-bicyclo(4,3,0)nonan, Perfluormethyldecalin; einfache Ether, z.B. Perfluordibutylether, Perfluordiamylether; Amine wie z.B. Perfluormethyldiethylamin, Perfluortriethylamin, Perfluortripropylamin, Perfluortributylamin, etc. 10

Die Ätzung erfolgt ohne bzw. mit Zugabe lichtabsorbierender Additive. Ohne Additive erfolgt die Absorption z.B. 15 durch Zweiphotonenabsorption oder aufgrund der Anwesenheit von Spurenverunreinigungen.

Falls die Absorption der Flüssigkeit bei der Wellenlänge des verwendeten Lasers zu gering ist, können Additive zur 20 Flüssigkeit gegeben werden, z.B. Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, usw., insbesondere für Laser in sichtbarem Bereich.

Die Temperatur der Flüssigkeit an der Fest-Flüssig-Grenzschicht kann nicht nur durch die Absorption der Laserstrahlung in der Flüssigkeit erhöht werden, sondern auch 25 durch Wärmeübergang von festem Material, das vom Laser erhitzt wurde. In diesem Fall kann die Flüssigkeit durchlässig für das Laserlicht sein, während das feste Material absorbiert.

30 Der Vorteil von Flüssigkeiten gegenüber Gasen ist der, dass der Prozeß unter Normalatmosphäre ausgeführt werden kann. Die Zersetzung der fluororganischen Flüssigkeit mit Hilfe von sichtbaren oder nahe-infrarot-Laserlicht ist zunächst nur ein rein thermischer Prozess. Im Fall von 35

ultraviolett Excimer Laserstrahlung (z.B. XeCl Laser, Wellenlänge 308 nm, oder KrF Laser, Wellenlänge 248 nm) kann auch photolytische Zersetzung der Flüssigkeit erfolgen. Bei photolytischer Zersetzung ist die Konzentration reaktiver fluorierter Spezies proportional der Anzahl der von der Flüssigkeit absorbierten Laserphotonen.

Ätzen größerer Flächen oder bestimmter Strukturen geschieht durch Führung des Laserstrahls über die SiO<sub>2</sub> Flüssigkeit Grenzschicht. Dazu wird entweder das Material samt Flüssigkeit gegenüber dem Laserstrahl bewegt, oder der Laserstrahl wird über die Grenzschicht bewegt, z.B. mit Hilfe eines geeigneten Reflektorsystems.

Lokale Laserstrahlung erzeugt starke Temperaturgradienten in der Flüssigkeit, was zur Konvektion führt. Dies begünstigt den Transport reaktiver fluorierter Spezies zu den laserexponierten Flächen. Dieser Vorgang kann durch Rühren der Flüssigkeit verstärkt werden. Für den Fall, dass die Zersetzung der fluororganischen Flüssigkeit oder der Ätzvorgang selbst zu unlöslichen Zersetzungsprodukten führt, können diese durch Filtration entfernt werden.

Eine andere Möglichkeit, fluororganische Verbindungen für lokale Laserätzung zu verwenden, erzielt man durch solche Wahl der Laserwellenlänge, dass der Feststoff absorbiert, während die Flüssigkeit transparent ist. In diesem Fall erfolgt die Zersetzung durch Wärmeübertragung von Feststoff zur benachbarten Flüssigkeit. Falls die Laserenergie groß genug ist, wird die Flüssigkeit thermisch zu freiem Fluor oder reaktiven fluorhaltigen Spezies zersetzt. Dieses reagiert mit der festen bestrahlten Oberfläche, so dass es zu lokalem Ätzen kommt.



Dichte Dämpfe einer fluororganischen Verbindung oberhalb der Flüssigkeit können auch als lokale Quelle aktiver fluo-  
rierter Spezies dienen. Eine spezielle Kontrolle des Gas-  
druckes ist in diesem Fall nicht notwendig, der Dampfdruck  
5 wird durch die Temperatur des kältesten Punkts innerhalb  
des Reaktors bestimmt.

Die vorliegende Erfindung wird nun anhand der nachfolgen-  
den Beispiele und mit Bezug auf die beigefügten Zeichnun-  
10 gen näher erläutert.

### Beispiel 1

In einer Versuchsanordnung gemäß Fig. 1 wird der Strahl  
eines Kupferdampf lasers (Wellenlänge 510.6 nm, Pulslänge  
15 10-20 ns) durch ein transparentes SiO<sub>2</sub>-Substrat von oben  
auf die Grenzschrift dieses Substrats mit flüssigem Per-  
fluorbenzol (C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>) fokussiert. Der Ätzvorgang lässt sich  
erfolgreich durchführen. Die Ätzrate beträgt etwa 500  
nm/Puls bei einem Lichtfluss ("Fluence") von 60 J/cm<sup>2</sup> ei-  
20 nes 20 ns Pulses.

### Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei jedoch der Laserstrahl  
von unten durch das SiO<sub>2</sub>-Substrat auf die Grenzschrift fo-  
25 kussiert wird. Der Ätzvorgang lässt sich erfolgreich und  
mit vergleichbaren Ätzraten wie in Beispiel 1 durchführen.

### Beispiel 3

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei jedoch zusätzlich eine  
30 Menge einer Verbindung, die Laserlicht absorbiert (I<sub>2</sub>,  
Br<sub>2</sub>, Farbstoffe, etc.) zu der Flüssigkeit gegeben wird, um  
die Absorption des Laserlichts zu erhöhen. Der Ätzvorgang  
lässt sich erfolgreich und mit vergleichbaren Ätzraten wie  
in Beispiel 1 durchführen.

**Beispiel 4**

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei jedoch die Laserstrahlung nicht durch ein  $\text{SiO}_2$ -Substrat sondern durch Glas geschickt wird. Der Ätzbvorgang lässt sich erfolgreich und mit vergleichbaren Ätzzraten wie in Beispiel 1 durchführen.

**Beispiel 5**

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei jedoch die Strahlung eines UV-Excimerlasers mit einer Wellenlänge, für die  $\text{SiO}_2$  durchlässig ist, durch ein  $\text{SiO}_2$ -Substrat in die Flüssigkeit geschickt wird. Der Ätzbvorgang lässt sich erfolgreich und mit vergleichbaren Ätzzraten wie in Beispiel 1 durchführen.

**Beispiel 6**

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei jedoch die Wellenlänge der Laserstrahlung in der nahen Infrarotregion liegt, wo  $\text{SiO}_2$  noch durchlässig ist. Der Ätzbvorgang lässt sich erfolgreich und mit vergleichbaren Ätzzraten wie in Beispiel 1 durchführen.

**Beispiel 7**

Beispiel 1 wird wiederholt, wobei jedoch die Laserstrahlung durch ein  $\text{SiO}_2$ -Fenster in die fluororganische Flüssigkeit geschickt wird. Der Ätzbvorgang lässt sich erfolgreich und mit vergleichbaren Ätzzraten wie in Beispiel 1 durchführen.

**Beispiel 8**

In einer Versuchsanordnung gemäß Fig. 2 wird der Strahl eines Kupferdampf lasers (Wellenlänge 510.6 nm, Pulslänge 10-20 ns) auf einen absorbierenden Feststoff aus SiC-Keramik gerichtet. Der Feststoff ist in eine transparente fluororganische Flüssigkeit, z.B. Perfluoroctan, getaucht.

Der Ätzbvorgang lässt sich erfolgreich und mit vergleichbaren Ätzzraten wie in Beispiel 1 durchführen.

#### Beispiel 9

- 5 Beispiel 8 wird wiederholt, wobei jedoch das in die fluororganische Flüssigkeit getauchte Substrat mit Laserlicht des nahen Infrarot bestrahlt wird. Der Ätzbvorgang lässt sich erfolgreich und mit vergleichbaren Ätzzraten wie in Beispiel 1 durchführen.

10

#### Beispiel 10

- In einer Versuchsanordnung gemäß Fig. 3 wird der Strahl eines KupferdampfLasers durch ein transparentes Fenster auf ein Metallsubstrat wie z.B. Stahl fokussiert. Mit  
15 Hilfe einer Düse werden Perfluoroktandämpfe in den laserbestrahlten Bereich des Substrats gebracht und kondensieren dort auf der Metalloberfläche zu einer Flüssigkeit. Der Ätzbvorgang lässt sich erfolgreich durchführen. Die Ätzzrate beträgt etwa 500 nm/Puls.

20

#### Beispiel 11

- Beispiel 1 wird wiederholt, aber die Grenzschrift wird durch den transparenten Feststoff hindurch mit dem Interferenzlicht zweier oder mehrerer kohärenter Laser be-  
25 strahlt. Die räumliche Verteilung des geätzten Musters hängt von der Laserwellenlänge und dem Winkel zwischen den Laserstrahlen ab. Der Ätzbvorgang lässt sich erfolgreich durchführen.

#### 30 Beispiel 12

- Beispiel 10 wird wiederholt, wobei der Reaktor jedoch fluororganische Verbindungen in flüssiger Phase bei erhöhter Temperatur und/oder Druck oder im überkritischen Zustand enthält. Der Ätzbvorgang lässt sich erfolgreich  
35 durchführen.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum lokalen laserinduzierten Ätzen von Feststoffen, welches umfasst, dass eine Oberfläche eines Feststoffs, welche mit einer fluororganischen Verbindung in flüssiger oder überkritischer Phase in Berührung gehalten wird, mit einem Laserstrahl bestrahlt wird, so dass die Oberfläche mit dem Laserstrahl geätzt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoff aus  $\text{SiO}_2$ , insbesondere kristallinem oder geschmolzenem Quarz; auf  $\text{SiO}_2$  basierenden Feststoffen, insbesondere Gläsern; Metallen; Halbleitern, insbesondere Si, Ge, III-V- und II-VI-Halbleitern; Polymeren; Keramiken, insbesondere aus tonkeramischen Materialien oder sonderkeramischen Materialien, insbesondere Oxiden, Carbiden oder Nitriden; Siliziumcarbid; Aluminiumoxid; Saphir; und Diamant ausgewählt ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die fluororganische Verbindung eine aliphatische, alicyclische, olefinische oder aromatische, Fluor enthaltende Verbindung ist.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoff für den Laserstrahl transparent ist und die Bestrahlung durch eine gegenüberliegende, weitere Oberfläche des Feststoffs erfolgt, und der Laserstrahl in der Grenzschicht zwischen dem Feststoff und der fluororganischen Verbindung zumindest teilweise absorbiert wird.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoff den Laserstrahl absorbiert und die Bestrahlung durch die transparente fluororganische Phase erfolgt.
- 5
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Laser eine Wellenlänge zwischen  $0.157\text{ }\mu\text{m}$  ( $\text{F}_2$ -Excimerlaser) und  $106\text{ }\mu\text{m}$  ( $\text{CO}_2$ -Laser) aufweist.
- 10
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Laserstrahl eine Fluenz von  $0,01 - 100\text{ J/cm}^2$ , vorzugsweise von mehr als etwa 2 bis etwa  $80\text{ J/cm}^2$  und insbesondere von etwa 10 bis
- 15 etwa  $60\text{ J/cm}^2$  ausweist.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Laser nur einmal gepulst wird oder eine Pulswiederholungsrate von bis zu 50000
- 20 Hz angewendet wird.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Länge des Laserpulses von etwa 10 bis etwa 30 ns, insbesondere etwa 20 ns
- 25 beträgt.

1/2

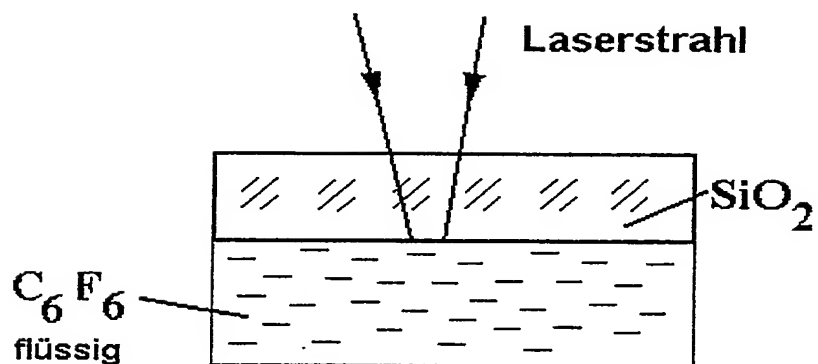


Fig. 1

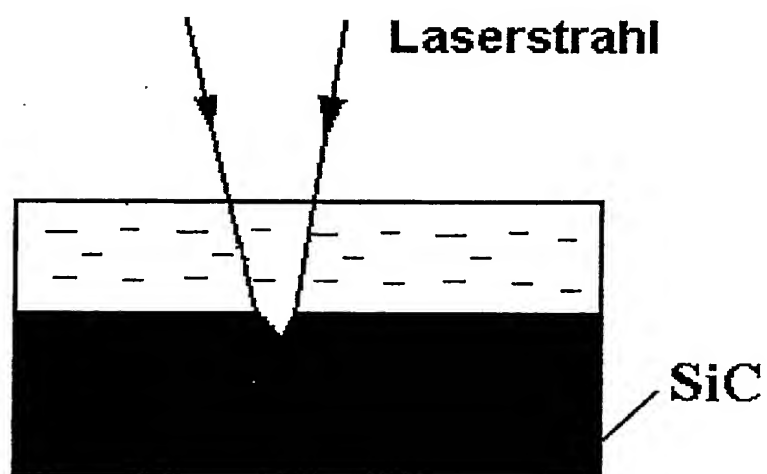


Fig. 2

2/2

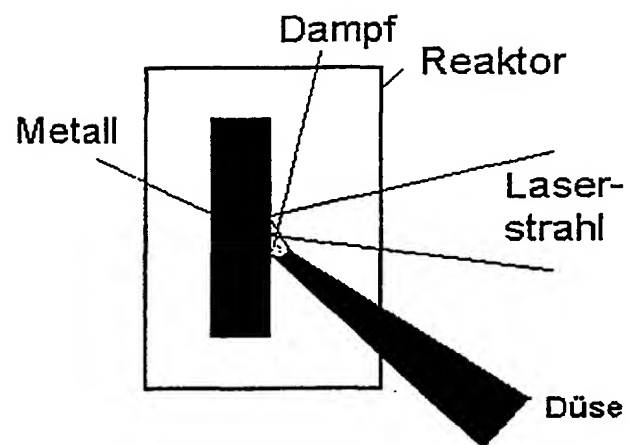


Fig. 3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Januar 2003 (03.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/000456 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B23K 26/12**,  
H01L 21/311, C09K 13/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/02259

(22) Internationales Anmeldedatum:  
21. Juni 2002 (21.06.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 30 349.1 22. Juni 2001 (22.06.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: SEPPELT, Konrad [DE/DE]; Fabekstrasse 34-36, 14195 Berlin (DE). POPKOVA, Vera Yakovlevna [RU/RU]; Novatorov Str. 20-1-109, Moskau, 117421 (RU). SHAFEEV, Georgii Ayratovitch [RU/RU]; Tarusskaya Str. 22-1, App. 62, Moskau, 117588 (RU). SIMAKIN, Alexander Vladimirovitch [RU/RU]; Fruktovaya Str. 8-2, App. 85, Moskau, 113546 (RU).

(74) Anwalt: WITZ, Michael; Knauthe, Postfach 31 01 40, 80102 München (DE).

Veröffentlicht:

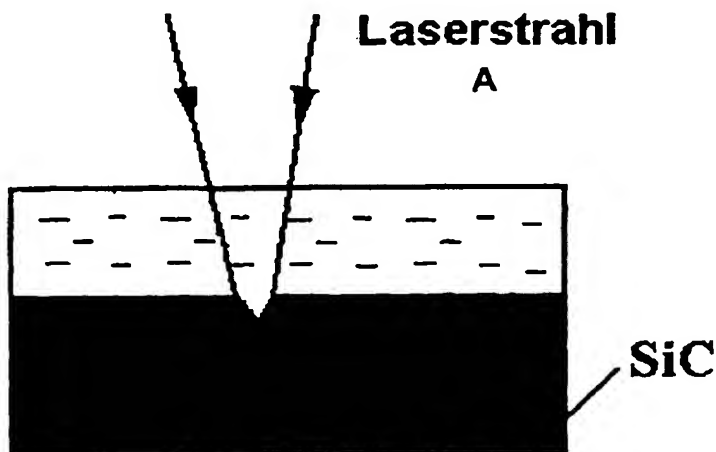
— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 30. Mai 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR CARRYING OUT LOCAL LASER-INDUCED ETCHING OF SOLID MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM LOKALEN LASERINDUZIERTEN ÄTZEN VON FESTSTOFFEN



A LASER BEAM

(57) Abstract: The invention relates to a method for carrying out local laser-induced etching of solid materials. According to the invention, a surface of a solid material, which is held in contact with a fluoro-organic compound provided in a liquid or supercritical phase, is irradiated with a laser beam that, in turn, etches the surface.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt Verfahren zum lokalen laserinduzierten Ätzen von Feststoffen, welches umfasst, dass eine Oberfläche eines Feststoffs, welche mit einer fluororganischen Verbindung in flüssiger oder überkritischer Phase in Berührung gehalten wird, mit einem Laserstrahl bestrahlt wird, so dass die Oberfläche mit dem Laserstrahl geätzt wird.

WO 03/000456 A3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EE 02/02259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 B23K26/12 H01L21/311 C09K13/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B23K H01L C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, PAJ, COMPENDEX, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 354 420 A (RUSSELL STEPHEN D ET AL) 11 October 1994 (1994-10-11) cited in the application the whole document ----	1-9
A	US 5 057 184 A (HABA BELGACEM ET AL) 15 October 1991 (1991-10-15) cited in the application ----	
A	DE 199 12 879 A (AGENCY IND SCIENCE TECHN) 20 April 2000 (2000-04-20) cited in the application -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 January 2003

Date of mailing of the international search report

30/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Aran, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In .....ional Application No

T/DE 02/02259

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5354420	A	11-10-1994	US 5385633 A	31-01-1995
			US 5493445 A	20-02-1996
			US 5688715 A	18-11-1997
			US 5164324 A	17-11-1992
			US 5310989 A	10-05-1994
			US 5322988 A	21-06-1994
			US 5348609 A	20-09-1994
			US 5362450 A	08-11-1994
			US 5266532 A	30-11-1993
US 5057184	A	15-10-1991	DE 69113845 D1	23-11-1995
			DE 69113845 T2	30-05-1996
			EP 0450313 A2	09-10-1991
			JP 2785842 B2	13-08-1998
			JP 4228284 A	18-08-1992
DE 19912879	A	20-04-2000	JP 3012926 B2	28-02-2000
			JP 2000094163 A	04-04-2000
			DE 19912879 A1	20-04-2000
			FR 2783448 A1	24-03-2000
			GB 2341580 A ,B	22-03-2000
			US 6362453 B1	26-03-2002

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int... Aktenzeichen

PCT/DE 02/02259

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B23K26/12 H01L21/311 C09K13/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B23K H01L C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, PAJ, COMPENDEX, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 354 420 A (RUSSELL STEPHEN D ET AL) 11. Oktober 1994 (1994-10-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----	1-9
A	US 5 057 184 A (HABA BELGACEM ET AL) 15. Oktober 1991 (1991-10-15) in der Anmeldung erwähnt ----	
A	DE 199 12 879 A (AGENCY IND SCIENCE TECHN) 20. April 2000 (2000-04-20) in der Anmeldung erwähnt -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Januar 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/01/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Aran, D

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/02259

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5354420 A	11-10-1994	US 5385633 A	31-01-1995
		US 5493445 A	20-02-1996
		US 5688715 A	18-11-1997
		US 5164324 A	17-11-1992
		US 5310989 A	10-05-1994
		US 5322988 A	21-06-1994
		US 5348609 A	20-09-1994
		US 5362450 A	08-11-1994
		US 5266532 A	30-11-1993
US 5057184 A	15-10-1991	DE 69113845 D1	23-11-1995
		DE 69113845 T2	30-05-1996
		EP 0450313 A2	09-10-1991
		JP 2785842 B2	13-08-1998
		JP 4228284 A	18-08-1992
DE 19912879 A	20-04-2000	JP 3012926 B2	28-02-2000
		JP 2000094163 A	04-04-2000
		DE 19912879 A1	20-04-2000
		FR 2783448 A1	24-03-2000
		GB 2341580 A , B	22-03-2000
		US 6362453 B1	26-03-2002

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**